

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Oktober 2005 (13.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/094762 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013305
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2004 (24.11.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 014 764.7 26. März 2004 (26.03.2004) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): WELLÀ AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): JAVET, Manuela [DE/CH]; Chemin de la Combetta 21, CH-1723 Marly (CH). MÜLLER, Catherine [CH/CH]; Route du Confin 18, CH-1723 Marly (CH). ROULIN, Anita [CH/CH]; Le Motte, CH-1695 Villarlod (CH).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLÀ AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2005/094762 A1

(54) Title: HAIR COLORING AGENT CONTAINING VAT DYES

(54) Bezeichnung: HAARFÄRBEMITTEL MIT KÜPENFARBSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to an agent for coloring hair containing at least one vat dye, which is reduced with a compound forming an enediol in an alkaline medium, and having a pH value ranging from 4 to 11. The invention also relates to a method for coloring hair while using this agent with a physiologically compatible pH value followed by a reoxidation of the vat dye.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Mittel zur Färbung von Haaren, welches mindestens einen mit einer im alkalischen Medium ein Endiol bildenden Verbindung reduzierten Küpenfarbstoff enthält und einen pH-Wert von 4 bis 11 aufweist, sowie ein Verfahren zum Färben von Haaren unter Verwendung dieses Mittels bei einem physiologisch verträglichen pH-Wert und anschliessende Rückoxidation des Küpenfarbstoffes.

B e s c h r e i b u n g

Haarfärbemittel mit Küpenfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel und Verfahren zum Färben von Haaren, insbesondere menschlichen Haaren mit sogenannten Küpenfarbstoffen.

Küpenfarbstoffe finden zwar eine weite Verwendung bei der Färbung von cellullosischen Fasermaterialien; für tierische Fasern, wie zum Beispiel Wolle oder Haare werden sie hingegen nur sehr selten angewandt, da diese den erforderlichen sehr hohen pH-Wert von ca. 13 nicht ohne drastische Schädigung überstehen. Zudem werden meist sehr aggressive Reduktionsmittel, wie beispielsweise Natriumdithionit (Hydrosulfit) oder Natriumhydrogensulfite, verwendet. Aus diesen Gründen hat sich die Küpenfärberei auch bei tierischen Fasern bis jetzt praktisch nicht durchgesetzt.

Es wurden bereits Versuche unternommen, die Hydrosulfite vor allem auch wegen der hohen Abwasserbelastung als Verküpfungsmittel in der Textilfärberei durch andere Reduktionsmittel abzulösen. In der EP 0 357 548 A1 wurden als geeigneter Ersatz Endiole empfohlen, die im Alkalischen die Farbstoffe praktisch wie Dithionit reduzieren, aber eine weitaus bessere Umweltverträglichkeit aufweisen. Diese Verfahren lassen sich aber weiterhin nur auf cellullosichen Fasern und nicht auf Keratinfasern anwenden, da immer noch ein pH-Wert von etwa 13 bei der Färbung erforderlich ist. Alternativ wurde in der DE 44 27 888 A1 für die Haarfärbung die Reduktion von Küpenfarbstoffen mit Laserlicht

vorgeschlagen. Dieses Verfahren ist jedoch wegen der Verwendung von Laserstrahlung in der Praxis nur schwer anwendbar.

Es bestand daher weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass eine einfache und schonende Färbung von Haaren mit Küpenfarbstoffen ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass man Färbungen mit Küpenfarbstoffen (wie zum Beispiel Indanthren-Farbstoffen) auch unter physiologisch verträglichen Bedingungen durchführen kann, wenn der pH-Wert vor der Färbung entsprechend eingestellt wird. Man erhält auf diese Weise gleichmäßige Haarfärbungen bei gleichzeitiger größtmöglicher Schonung der Haare. Außerdem ist hierbei ein sogenanntes Hellerfärben, unter teilweiser oder vollständiger Entfärbung des natürlichen Haarpigments Melanin während des abschließenden Oxidationsschrittes möglich.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zur Färbung von Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens einen mit einer im alkalischen Medium ein Endiol bildenden Verbindung reduzierten Küpenfarbstoff enthält und einen pH-Wert von 4 bis 11 aufweist.

Unter Küpenfarbstoffen im Sinne der Erfindung werden anthrachinoide Farbstoffe sowie gegebenenfalls nicht vorreduzierte Schwefelfarbstoffe verstanden. Als bevorzugte Farbstoffe sind zum Beispiel C.I. Vat Yellow 1 (C.I. 70600), C.I. Vat Yellow 2, C.I. Vat Yellow 3, C.I. Vat Yellow 4 (C.I. 59100), C.I. Vat Yellow 12 (C.I. 65405), C.I. Vat Yellow 13, C.I. Vat Yellow 17 (C.I. 65415), C.I. Vat Yellow 20 (C.I. 68420),

C.I. Vat Yellow 26, C.I. Vat Yellow 28 (C.I. 69000), C.I. Vat Yellow 33,
C.I. Vat Yellow 46, C.I. Vat Orange 1 (C.I. 59105), C.I. Vat Orange 2
(C.I. 59705), C.I. Vat Orange 3 (C.I. 59300), C.I. Vat Orange 7,
C.I. Vat Orange 9 (C.I. 59700), C.I. Vat Orange 11 (C.I. 70805),
C.I. Vat Orange 15 (C.I. 69025), C.I. Vat Orange 17 (C.I. 65415),
C.I. Vat Orange 19 (C.I. 59305), C.I. Vat Red 10 (C.I. 67000),
C.I. Vat Red 13 (C.I. 70320), C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15,
C.I. Vat Red 18 (C.I. 60705), C.I. Vat Red 23, C.I. Vat Red 28
(C.I. 65710), C.I. Vat Red 32, C.I. Vat Red 35 (C.I. 68000),
C.I. Vat Violet 1 (C.I. 60010), C.I. Vat Violet 10, C.I. Vat Violet 15
(C.I. 63355), C.I. Vat Violet 16 (C.I. 65020), C.I. Vat Blue 4 (C.I. 69800),
C.I. Vat Blue 6 (C.I. 69825), C.I. Vat Blue 20 (C.I. 59800),
C.I. Vat Blue 21 (C.I. 67920), C.I. Vat Blue 25 (C.I. 70500),
C.I. Vat Blue 26 (C.I. 60015), C.I. Vat Blue 29, C.I. Vat Blue 30
(C.I. 67110), C.I. Vat Blue 43, C.I. Vat Blue 64 (C.I. 66730),
C.I. Vat Blue 66, C.I. Vat Green 1 (C.I. 59825), C.I. Vat Green 3
(C.I. 69500), C.I. Vat Green 9, C.I. Vat Green 11 (C.I. 69850),
C.I. Vat Green 12 (C.I. 70700), C.I. Vat Brown 1 (C.I. 70800),
C.I. Vat Brown 3 (C.I. 69015), C.I. Vat Brown 45 (C.I. 59500),
C.I. Vat Black 16, C.I. Vat Black 25 (C.I. 69525), C.I. Vat Black 27
(C.I. 69005) oder C.I. Vat Black 29 (C.I. 65225) und deren Mischungen zu
nennen. Derartige Farbstoffe werden unter anderem teilweise von der
Firma Dystar (Frankfurt / Main) vertrieben. Weitere geeignete
Küpenfarbstoffe finden sich unter anderem im Colour Index (C.I.), Dritte
Auflage, 1971, publiziert von der Society of Dyers and Colourists in den
Abschnitten Küpen- und Schwefelfarbstoffe („vat/sulphur dyes“).

Die Küpenfarbstoffe werden in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10
Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsprozent eingesetzt.

Als Reduktionsmittel werden im alkalischen Medium Endiole (Endiolate) bildende Verbindungen eingesetzt, wie zum Beispiel Monohydroxyaceton, Dihydroxyaceton, Acetoin, Glutaroin, Adipoin, Glykolaldehyd, Benzoin, 2,3-Dihydroxyacrylaldehyd und Cycopentadiolon, wobei Acetoin, Monohydroxyaceton und Dihydroxyaceton besonders bevorzugt sind.

Als Alkalisierungsmittel für den Reduktionsschritt werden Natrium- oder Kaliumhydroxyd, oder Alkalosalze von aromatischen Monohydroxy- oder Polyhydroxyverbindungen, wie zum Beispiel Natrium- oder Kaliumphenolat oder Natrium- oder Kaliumkresolat eingesetzt. Der pH-Wert liegt für den Reduktionsschritt im Allgemeinen bei 10 bis 13.

Die Reduktionsmittel werden entweder in einer äquimolaren Menge oder in einem bis zu 50fachen molarem Überschuss -bezogen auf den Küpenfarbstoff- angewandt, besonders bevorzugt wird ein 3- bis 5facher molarer Überschuss.

Außerdem können bei der Reduktion organische Lösungsmittel zur Anwendung kommen in einer Konzentration von 0,1 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 5 und 50 Gewichtsprozent. Die organischen Lösungsmittel sollten mit Wasser eine homogene Phase bilden. Es kommen sowohl protische als auch aprotische, organische Lösungsmittel in Frage, wie zum Beispiel Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Glykole, wie zum Beispiel Ethylenglykol, Propylenglykol, Lactone, Lactame, Säureamide niedriger Carbonsäuren, Harnstoffe und Sulfone und Sulfoxide in Frage. Es können ebenfalls Mischungen dieser Lösungsmittel zum Einsatz kommen.

Zur Beschleunigung der Reduktion und zur Verbesserung des Aufziehens des Farbstoffes auf die Faser können gegebenenfalls kationische Verbindungen, vorzugsweise kationische Polymere, wie zum Beispiel Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, Polyquaternium-15, Polyquaternium-16, Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-19, Polyquaternium-20, Polyquaternium-22, Polyquaternium-24, Polyquaternium-27, Polyquaternium-28, Polyquaternium-29, Polyquaternium-31, Polyquaternium-35, Polyquaternium-36, Polyquaternium-37, Polyquaternium-39, Polyquaternium-44, Polyquaternium-46, Polyquaternium-47, Polyquaternium-51, Polyquaternium-55, Polyquaternium-57, Quaternium-80, Hydroxypropylguar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, Guar-hydroxypropyltrimethylammonium-chlorid oder deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Polyquaternium-4 (Hydroxyethylcellulose-dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymer), Polyquaternium-7 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-acrylamid-Copolymer) und Polyquaternium-22 (Acrylsäure-Diallyldimethylammoniumchlorid-Copolymer).

Die kationischen Verbindungen werden in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,1 bis 1 Gewichtsprozent, eingesetzt.

Bei der im Anschluss an den Reduktionsschritt erfolgenden Färbung hat es sich als günstig erwiesen, Ammonium-Ionen zuzusetzen, beispielsweise in Form von wässrigem Ammoniak oder Ammoniumsalzen. Es können aber auch Amine, wie zum Beispiel Glucamine, Aminomethyl-

propanol, Monoethanolamin oder Triethanolamin, anorganische Basen, beispielsweise Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, zugesetzt werden.

Der stark alkalische pH-Wert der Farbmasse wird nach der Reduktion mit einer Säure oder einer hydrolytisch abspaltenden Substanz, beispielsweise einem Salz oder einem Ester auf einen physiologisch verträglichen Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 6 bis 10, eingestellt. Für die Einstellung des gewünschten pH-Wertes können beispielsweise Puffersysteme oder anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid oder Cetylactat, verwendet werden.

Dem erfindungsgemäßen Färbemittel können nach dem Reduktionsschritt auch übliche Oxidationsfarbstoffvorstufen zugesetzt werden.

Als geeignete Oxidationsfarbstoffvorstufen können beispielsweise die folgenden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und mit sich selbst kuppelnden Verbindungen genannt werden:

(i) Entwicklersubstanzen: 1,4-Diamino-benzol (p-Phenyldiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diamino-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin,

4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol, allein oder im Gemisch miteinander.

(ii) Kupplersubstanzen: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol,

2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion, allein oder im Gemisch miteinander.

(iii) Mit sich selbst kuppelnde Verbindungen: 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol, 2-Amino-5-ethoxyphenol oder 2-Propylamino-5-aminopyridin.

Die Gesamtmenge der in dem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorstufen können etwa 0,01 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,2 bis 6 Gewichtsprozent betragen.

Zur Erzielung bestimmter Farbnuancen können ferner auch übliche natürliche und/oder synthetische direktziehende Farbstoffe, beispielsweise sogenannte Pflanzenfarbstoffe wie zum Beispiel Henna, Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe, in dem Färbemittel enthalten sein.

Als geeignete synthetische Farbstoffe können beispielsweise genannt werden: 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)-amino)-5-dimethylamino-benzoësäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol

(HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-benzoësäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-amino]-benzoësäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxy-propyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxy-ethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxy-propoxy)-3-methyl-amino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureido-ethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Di-hydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol

(HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 1,4-Di[(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-4-methyl-amino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Amino-ethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)-amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Amino-propyl)-amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]-phenoxyazin-7-iun-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethyl-amino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), 3,7-Di(dimethylamino)-phenoxyazin-5-iun-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethyl-amino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxy-ethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethyl-amino)phenyl][4-(methyl-amino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)-dibenzopyranium-9-yl]-benzoësäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)-(4-amino-3-methyl-phenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-

nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethyl-ammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)-azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxy-phenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-i um-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)-phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), 1-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-3-methyl-4-[(4-nitro-phenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)-azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-benzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)-azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)-amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7),

4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzol-sulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoësäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)-phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxy-naphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-

disulfophenyl)carbenium-inneres salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfosäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfosäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfosäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfosäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfosäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalin-disulfosäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfosäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195), alleine oder in Kombination miteinander.

Die Gesamtmenge der direktziehenden Farbstoffe kann in dem erfindungsgemässen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gewichtsprozent betragen, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gewichtsprozent.

Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Färbemittel enthalten sein können, sind unter

anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader „Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika“, 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

Darüberhinaus können in dem erfindungsgemäßen Mittel Antioxidantien wie zum Beispiel Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Ethyldiamino-tetraacetat oder Nitriloessigsäure, in einer Menge von bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent enthalten sein. Parfümöl können in der erfindungsgemäßen Farbträgermasse in einer Menge von bis zu etwa 1 Gewichtsprozent enthalten sein. Selbstverständlich kann das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel gegebenenfalls weitere, für Haarfärbemittel übliche Zusätze, wie zum Beispiel Verdickungsmittel, beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure, Pflanzen Gums, Cellulose- und Stärkederivate, Algenpolyasaccharide, amphiphile Assoziativverdicker, desweiteren Konservierungsstoffe; Antioxidantien, beispielsweise Natriumsulfit, Thioglykolsäure oder Ascorbinsäure; Komplexbildner; Lösungsmittel wie Wasser, oder wie bereits beschrieben niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol und Isopropanol, oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, oder auch Sorbitol und Netzmittel oder Emulgatoren, aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen und weiterhin Weichmacher; Vaseline; Silikonöle, Paraffinöl, Polysorbate und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe, wie kationische Polymere oder Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Vitamine, Pantothensäure und Betain, Salze, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, enthalten. Die

erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemäße Mittel wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitung, beispielsweise als verdickte Lösung, als Emulsion, als Creme, als Aerosol-Schaum oder als Gel, konfektioniert.

Die reduzierte Färbemittelzubereitung ist möglichst in der reduzierten Form zu stabilisieren und vor Luftsauerstoff zu schützen. Dies kann durch geeignete Verpackung, Schutzgas und Zusatz von schützenden und/oder stabilisierenden Substanzen oder Veresterung (sogenannte Leukoküpen-farbstoffester hergestellt mit Chloroschwefelsäure) erreicht werden. Schützende oder stabilisierende Verbindungen sind zum Beispiel kationische Verbindungen, beispielsweise Polymere, Tenside oder Metallionen wie zum Beispiel Zink.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen intensiven Färbung auf den Haaren ist es von Vorteil, die reduzierte Farbstoffform auch während des Färbe- prozesses vor Luftsauerstoff zu schützen. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass man eine Plastikkappe mit über die ganze Fläche verteilten Ventilöffnungen über das feuchte Haar stülpt. Über die etwa 5 bis 10 Ventile kann man so eine relativ flüssige Färbemischung unter die Plastikhaube „spritzen“ und dann von aussen möglichst gut verteilen und einmassieren. Ebenfalls ist die Verwendung einer Plastikhaube mit kleinen Löchern möglich, durch die man mit Hilfe einer Einfülldüse einen Aerosolschaum unter die Abdeckung auf die Haare

aufträgt und anschließend durch Massieren verteilt. Außerdem ist bei oxidationsunempfindlicheren Rezepturen auch ein Auftragen der Färbemischung und anschließendes Abdecken mit beispielsweise einer Plastikhaube oder langsame Luftoxidation ohne Abdecken möglich.

Nach einer Einwirkungszeit von etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, bei etwa 15 bis 60 °C, vorzugsweise 20 bis 45 °C, wird die Färbung oxidativ „entwickelt“. Hierzu kommen als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Färbung neben einfacher Luftoxidation insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Form einer 1- bis 12prozentigen, vorzugsweise einer 1,5- bis 6prozentigen, wäßrigen Lösung in Betracht. Das Mischungsverhältnis von Färbemittel zu Oxidationsmittel ist abhängig von der Konzentration des Oxidationsmittels und beträgt in der Regel etwa 5:1 bis 1:2, vorzugsweise 1:1, wobei der Gehalt an Oxidationsmittel in der erhaltenen Mischung aus Färbemittel und Oxidationsmittel vorzugsweise etwa 0,5 bis 8 Gewichtsprozent, insbesondere 1 bis 4 Gewichtsprozent, beträgt. Man lässt das Oxidationsmittel solange einwirken bis der Farbstoff wieder in seiner unlöslichen Pigmentform vorliegt (in der Regel etwa 2 bis 5 Minuten) und so waschstabil am Haar fixiert ist. Man kann allerdings die Einwirkzeit des Oxidationsmittels je nach gewünschtem Aufhellungsgrad verlängern. Werden Aufstellungen des Naturpigments um mehr als zwei Stufen gewünscht können auch Persulfate oder Mischungen aus Persulfaten und Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen verwendet werden. Vorzugsweise werden in diesem Fall alkalische Persulfat/Peroxid-Zubereitungen verwendet.

Im Anschluss an den Färbevorgang spült man das Haar mit Wasser aus und trocknet sie. Gegebenenfalls kann das Haar zusätzlich mit einem

Shampoo gewaschen und eventuell mit einem sauer eingestellten Konditioner nachgespült werden. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern ohne diesen hierauf zu beschränken.

B e i s p i e l e

Beispiel 1: Färbemischung

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Yellow 5GF (C.I. Vat Yellow 46)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
3,0 g	Acetoin
68,5 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 9,9 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Emulsion einmassiert und 5 Minuten lang einwirken gelassen.

Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige hellgelbe Färbung.

Beispiel 2: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Golden Yellow RK (C.I. Vat Orange 1; C.I. 71105)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
3,0 g	Acetoin
68,5 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 5 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige goldgelbe Färbung.

Beispiel 3: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Brilliant Red LGG (C.I. Vat Red 32)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
3,0 g	Acetoin
68,5 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 52 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige rote Färbung.

Beispiel 4: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Brilliant Green FBB (C.I. Vat Green 1; C.I. 59825)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
0,1 g	Ethylendiaminoteraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin
68,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 35 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 5 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige grüne Färbung.

Beispiel 5: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Blue CLF (C.I. Vat Blue 66)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
0,1 g	Ethylendiaminetetraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin
68,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 35 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 5 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige blaue Färbung.

Beispiel 6: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Golden Yellow RK (C.I. Vat Orange 1; C.I. 71105)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
0,1 g	Ethylendiaminoteraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin
58,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Ammoniumsulfat in 10 g Wasser auf 9,8 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 2 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige gelbe Färbung.

Beispiel 7: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Golden Yellow RK (C. I. Vat Orange 1; C.I. 71105)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Polyquaternium-7 (8%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
0,1 g	Ethylendiaminetetraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin
65,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5g Milchsäure(90%ige wäßrige Lösung) auf 9,8 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 2 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige gelbe Färbung.

Beispiel 8: **Färbemischung**

58,0 g	Glycerin (86%ige wässrige Lösung)
1,0 g	Brilliant Green FBB (C.I. Vat Green 1; C.I. 59825)
23,4 g	Wasser
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
0,1 g	Ethylendiaminoteraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 1,5 Stunden lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g 90 %iger Milchsäure auf 9,8 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 2 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige grüne Färbung.

Beispiel 9: **Färbemischung**

10,00 g	Propylenglykol
1,00 g	Golden Yellow RK (C.I. Vat Orange 1; C.I. 71105)
12,00 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
0,1 g	Ethylendiaminoteraacetat-Dinatriumsalz
3,00 g	Acetoin
71,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf mittelblonde Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 1:2 Mischung aus einem persulfathaltigen Blondierpulver und einer 9%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 30 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, shampooniert und spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige leuchtend goldgelbe Färbung.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangeaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur Färbung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen mit einer im alkalischen Medium ein Endiol bildenden Verbindung reduzierten Küpenfarbstoff enthält und einen pH-Wert von 4 bis 11 aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die im alkalischen Medium ein Endiol bildende Verbindung ausgewählt ist aus Monohydroxyaceton, Dihydroxyaceton, Acetoin, Glutaroin, Adipoin, Glykolaldehyd, Benzoin, 2,3-Dihydroxyacrylaldehyd und Cycopentadiolon.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die im alkalischen Medium ein Endiol bildende Verbindung bezogen auf den Küpenfarbstoff in einer äquimolaren Menge oder einem bis zu 50fachen Überschuss enthalten ist .
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass der Küpenfarbstoff ausgewählt ist aus C.I. Vat Yellow 1, C.I. Vat Yellow 2, C.I. Vat Yellow 3, C.I. Vat Yellow 4, C.I. Vat Yellow 12, C.I. Vat Yellow 13, C.I. Vat Yellow 17, C.I. Vat Yellow 20, C.I. Vat Yellow 26, C.I. Vat Yellow 28, C.I. Vat Yellow 33, C.I. Vat Yellow 46, C.I. Vat Orange 1, C.I. Vat Orange 2, C.I. Vat Orange 3, C.I. Vat Orange 7, C.I. Vat Orange 9, C.I. Vat Orange 11, C.I. Vat Orange 15, C.I. Vat Orange 17, C.I. Vat Orange 19, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 13, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 18, C.I. Vat Red 23, C.I. Vat Red 28, C.I. Vat Red 32, C.I. Vat Red 35, C.I. Vat Violet 1, C.I. Vat Violet 10,

C.I. Vat Violet 15, C.I. Vat Violet 16, C.I. Vat Blue 4, C.I. Vat Blue 6, C.I. Vat Blue 20, C.I. Vat Blue 21, C.I. Vat Blue 25, C.I. Vat Blue 26, C.I. Vat Blue 29, C.I. Vat Blue 30, C.I. Vat Blue 43, C.I. Vat Blue 64, C.I. Vat Blue 66, C.I. Vat Green 1, C.I. Vat Green 3, C.I. Vat Green 9, C.I. Vat Green 11, C.I. Vat Green 12, C.I. Vat Brown 1, C.I. Vat Brown 3, C.I. Vat Brown 45, C.I. Vat Black 16, C.I. Vat Black 25, C.I. Vat Black 27, C.I. Vat Black 29 und deren Mischungen.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass der Küpenfarbstoff in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eingesetzt werden.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine kationische Verbindung enthält.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Verbindung ausgewählt ist aus Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, Polyquaternium-15, Polyquaternium-16, Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-19, Polyquaternium-20, Polyquaternium-22, Polyquaternium-24, Polyquaternium-27, Polyquaternium-28, Polyquaternium-29, Polyquaternium-31, Polyquaternium-35, Polyquaternium-36, Polyquaternium-37, Polyquaternium-39, Polyquaternium-44, Polyquaternium-46, Polyquaternium-47, Polyquaternium-51, Polyquaternium-55, Polyquaternium-57, Quaternium-80, Hydroxypropylguar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, Guar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und deren Mischungen.

8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Verbindung in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent enthalten ist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen und/oder natürliche oder synthetische direktziehende Farbstoffe enthält.
10. Verwendung von im stark alkalischen Medium (pH 10-13) mit im alkalischen Medium Endiole bildenden Verbindungen vorreduzierten Küpenfarbstoffen (Leukoküpenfarbstoffen) zur Färbung von Haaren bei einem pH-Wert von 4 bis 11.
11. Verfahren zum Färben von Haaren, bei dem im stark alkalischen Medium (pH = 10-13) mit im alkalischen Medium Endiole bildenden Verbindungen vorreduzierte Küpenfarbstoff bei einem physiologisch verträglichen pH-Wert (pH = 4-11) auf das Haar aufgetragen werden und nach einer Einwirkungszeit von 1 bis 60 Minuten bei 15 bis 60 °C mit Luftsauerstoff oder einem Oxidationsmittel zu einem unlöslichen Pigment zurückoxidiert werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin und Natriumborat, Persulfaten und deren Mischungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 357 548 A (CIBA-GEIGY AG) 7 March 1990 (1990-03-07) cited in the application page 2, lines 40-50; claims -----	1-12
X	US 4 244 690 A (SATO ET AL) 13 January 1981 (1981-01-13) column 3, lines 1-10; claims column 3, lines 51-56 column 4, lines 1-10 -----	1-12
X	US 2003/074745 A1 (VAINSHALBOIM ALEX ET AL) 24 April 2003 (2003-04-24) paragraph '0048!; claims 1,11 -----	1,10-12
A	US 5 350 425 A (CARVER ET AL) 27 September 1994 (1994-09-27) column 5, lines 7-16; claim 1 column 7, lines 27-55 -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2005

Date of mailing of the international search report

25/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss-Kahana, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013305

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0357548	A	07-03-1990		CH 680180 A AT 66260 T BR 8903787 A CN 1039860 A ,C DE 58900214 D1 EP 0357548 A1 IE 61204 B1 JP 1835444 C JP 2133684 A JP 5045718 B US 4950306 A YU 151689 A1 ZA 8905767 A		15-07-1992 15-08-1991 20-03-1990 21-02-1990 19-09-1991 07-03-1990 19-10-1994 11-04-1994 22-05-1990 09-07-1993 21-08-1990 30-04-1991 28-03-1990
US 4244690	A	13-01-1981		JP 1046572 C JP 55006545 A JP 55037631 B		28-05-1981 18-01-1980 29-09-1980
US 2003074745	A1	24-04-2003		CA 2448671 A1 EP 1395236 A1 JP 2004535409 T WO 02096383 A1		05-12-2002 10-03-2004 25-11-2004 05-12-2002
US 5350425	A	27-09-1994		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

IPT/EP2004/013305

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 357 548 A (CIBA-GEIGY AG) 7. März 1990 (1990-03-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 40-50; Ansprüche -----	1-12
X	US 4 244 690 A (SATO ET AL) 13. Januar 1981 (1981-01-13) Spalte 3, Zeilen 1-10; Ansprüche Spalte 3, Zeilen 51-56 Spalte 4, Zeilen 1-10 -----	1-12
X	US 2003/074745 A1 (VAINSHALBOIM ALEX ET AL) 24. April 2003 (2003-04-24) Absatz '0048!; Ansprüche 1,11 -----	1,10-12
A	US 5 350 425 A (CARVER ET AL) 27. September 1994 (1994-09-27) Spalte 5, Zeilen 7-16; Anspruch 1 Spalte 7, Zeilen 27-55 -----	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

8. April 2005

25/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beyss-Kahana, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0357548	A	07-03-1990	CH AT BR CN DE EP IE JP JP JP US YU ZA	680180 A 66260 T 8903787 A 1039860 A ,C 58900214 D1 0357548 A1 61204 B1 1835444 C 2133684 A 5045718 B 4950306 A 151689 A1 8905767 A	15-07-1992 15-08-1991 20-03-1990 21-02-1990 19-09-1991 07-03-1990 19-10-1994 11-04-1994 22-05-1990 09-07-1993 21-08-1990 30-04-1991 28-03-1990
US 4244690	A	13-01-1981	JP JP JP	1046572 C 55006545 A 55037631 B	28-05-1981 18-01-1980 29-09-1980
US 2003074745	A1	24-04-2003	CA EP JP WO	2448671 A1 1395236 A1 2004535409 T 02096383 A1	05-12-2002 10-03-2004 25-11-2004 05-12-2002
US 5350425	A	27-09-1994	KEINE		